

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第228610号

出 願 人

Applicant (s):

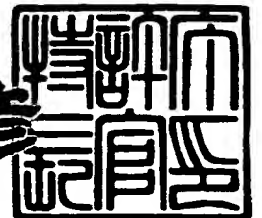
住友化学工業株式会社



2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3046627

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99245SC

【提出日】 平成11年 8月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 05/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 野殿 光紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 黒田 竜磨

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 北山 威夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層のポリオレフィン発泡シートとバリア性樹脂層を備えた積層発泡体であって、

前記ポリオレフィン発泡シートと前記バリア性樹脂層とは熱融着されており、前記バリア性樹脂層は、厚みが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ が少なくとも 25 cm^2 の範囲にて $1.0 \sim 1.2$ である積層発泡体。

【請求項 2】 さらに少なくとも 1 層のポリオレフィン系樹脂の非発泡層を備えた請求項 1 に記載の積層発泡体。

【請求項 3】 前記ポリオレフィン系樹脂が、長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂である請求項 2 に記載の積層発泡体。

【請求項 4】 前記長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂は、分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を充たすものである請求項 3 に記載の積層発泡体。

【請求項 5】 炭素数 3 ～ 4 の低分子量有機化合物の含有量が 10000 ppm 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体に関するものであり、具体的には食品容器等のガスバリア性、断熱性、軽量性等が要求される容器もしくは当該容器を製造するに適したシートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のガスバリア性樹脂層を有する発泡シートは以下の技術により製造されたものである。

(1) 発泡体シートとバリア性樹脂層とを接着剤を使用してラミネートする方法

(2) 発泡体シート形成材料とバリア性樹脂層形成材料を、それぞれ別個の押出機を使用し、1個の押出ダイスにより共押出する方法。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記(1)の技術によれば、接着剤を使用してラミネートするには、ポリオレフィン発泡シートを製造する工程以外に接着剤塗布層工程を含む接着工程が別途必要であり、製造コストが高くなると共に、接着剤に含まれる有機溶剤が製品中に残留し、食品容器とした場合に、食品中に溶出するという問題が回避できない。

【0004】

上記(2)の技術によれば、接着工程が不要となり、有機溶剤の残留等の問題も回避されるが、他の層との共押出により形成されるために、バリア性樹脂層のみの厚みの調整が困難であり、そのためバリア性樹脂層の厚みの変動が大きく、得られた積層発泡体を真空成形して食品容器等を製作するとバリア性樹脂層の極端に薄い部分ないしはバリア性樹脂層が破壊されて存在しない部分が発生し、食品保存において品質の劣化が発生する場合がある。

【0005】

本発明の目的は、発泡体層とバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、バリア性樹脂層が極端に薄くなり、或いは破壊されることのない積層発泡体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも1層のポリオレフィン発泡シートとバリア性樹脂層を備えた積層発泡体であって、前記ポリオレフィン発泡シートと前記バリア性樹脂層とは熱融着されており、前記バリア性樹脂層は、厚み T が $10 \sim 150 \mu m$ 、厚み分布 T_{max}/T_{min} が少なくとも $25 cm^2$ の範囲において $1.0 \sim 1.2$ であることを特徴とする。

【0007】

上記の構成により、真空成形した際に、バリア性樹脂層が極端に薄くなり、或

いは破壊されることがなく、また有機溶剤の溶出もない発泡層とバリア性樹脂層を有する積層発泡体を得ることができる。

【0008】

なお、 T_{max}/T_{min} が1.0～1.2となる測定範囲は 25 cm^2 以上であれば、広いほど均一性が高く、好ましい。

【0009】

上述の積層発泡体は、さらに少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂の非発泡層を備えたものであることが、真空成形性が良好となり、好適である。

【0010】

ここに非発泡層とは、発泡倍率が1.0倍以上1.5倍以下、好ましくは1.0～1.1倍の層であり、発泡層の発泡倍率は、所望の断熱性等が充たされる限り、特に限定されるものではないが、好ましくは発泡倍率が2.5～40倍の層である。発泡倍率が2.5倍未満であれば発泡体としての特性、具体的には軽量性、断熱性等が十分ではなくなり、40倍を超えると製造が困難になると共に真空成形の際の破泡が抑制できなくなる。発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量、発泡体シート成形後の減圧加工等により調整可能である。

【0011】

前記ポリオレフィン系樹脂は、長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂であり、より好ましくは前記長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂は、分岐度指数[A]が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を充たすものであることが、特に外観、真空成形性等の優れた積層発泡体を得られ、好適である。

【0012】

長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂の分岐度指数[A]が上述の範囲を逸脱する場合には熔融粘度の低下が起こり、表面平滑性の高い多層ポリオレフィン発泡シートを形成することが困難となる。

【0013】

なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。

分岐度指数 $[A] = [\eta]_{Br} / [\eta]_{Lin}$

ここで、 $[\eta]_{Br}$ は分岐ポリプロピレンの固有粘度であり、 $[\eta]_{Lin}$ は重量平均分子量が実質的に同じである、主としてアイソタクチックの半結晶性直鎖状ポリプロピレンの固有粘度である。

【0014】

固有粘度は極限粘度数としても知られており、その最も一般的な意味において、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は溶解されるポリマー分子の大きさと形に依存する。従って、非直鎖状ポリマーを実質的に同じ重量平均分子量の直鎖状ポリマーと比較する時、固有粘度は非直鎖状ポリマー分子のコンフィギュレーションを示す数値である。即ち、上記の固有粘度の比は非直鎖状ポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、分岐度指数とした。長鎖分岐ポリプロピレンないし長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂の固有粘度の測定方法は、エリオット等〔J.App.Poly.Sci.,14,2947-2693(1970)〕が記載されている。本明細書中に於いて、各場合の固有粘度はテトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解した試料について 135℃ において測定したものである。

【0015】

本発明の積層発泡体は、炭素数 3～4 の低分子量有機化合物の含有量が 10000ppm 以下、好ましくは 1000ppm 以下、より好ましくは 100ppm 以下であることが、食品容器の製造用途に使用した場合に安全性に関連する問題を発生することがないために好適である。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明に使用する原料について説明する。

発泡体層を構成するポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの単独重合体又はこれらの二種以上のモノマーを使用した共重合体、さらにはこれらのモノマーの少なくとも 1 種と他のモノマーとの共重合体があげられる。共重合体の例としては、エチレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体などが例示される。

【0017】

ポリエチレン (PE) ないしはエチレンと他のモノマーの共重合体、即ちエチレン系樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等のエチレン- α -オレフィン共重合体；エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの、一種以上のビニルモノマーから誘導される繰返し単位とエチレンから誘導される繰返し単位とからなるエチレン系共重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0018】

プロピレン- α -オレフィン共重合体としては、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン系重合体及びそれらの混合物が挙げられる。プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、オクテン-1等の炭素数2、4~10の α -オレフィンが挙げられる。

【0019】

上記に例示されたポリオレフィンのなかでも、発泡体の均一性が高く、本発明の多層ポリオレフィン発泡シートとして真空成形性が特に優れたものが得られることから、(a) 長鎖分岐ポリプロピレン (PP)、(b) 第1段階で固有粘度が5 dl/g以上の結晶性PPを合成し、第2段階で固有粘度が3 dl/g未満の結晶性PPを連続的に合成し、第1段階のPPが0.05~25 wt%で、全体として固有粘度が3 dl/g未満、 M_w/M_n が10未満のポリプロピレン等が好適な原料として例示できる。上記(a)の市販品としてはPF815 (モンテル社製)があるが、上記(b)も好適に使用可能である。

【0020】

発泡層を形成するために使用する発泡剤は、水、炭酸ガス等の不活性物質であることが好適である。特に発泡層構成樹脂としてポリプロピレンを使用する場合は、炭酸ガスの使用が好適である。炭酸ガスを発泡剤として使用することによっ

て、炭素数 3～4 の低分子量有機化合物の含有量が 1 0 0 p p m 以下の積層発泡体を得ることが容易にできる。

【 0 0 2 1 】

非発泡層を形成する長鎖分岐ポリプロピレンは、上述のモンテル社製品、住友化学工業製品等が市販品として入手可能であり、好適に使用できる。非発泡層の厚さは、表面の平滑性、即ち外観が良好であれば特に限定されるものではないが、 $1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上であることが好適であることが好適である。厚みの上限値は、多層ポリオレフィン発泡シート全体の厚み、用途等に応じて適宜設定される。厚過ぎると発泡層の特性が十分発揮されなくなる。

【 0 0 2 2 】

また本発明において好適な非発泡層構成材料である長鎖分岐を有するポリオレフィン系接着性樹脂としては、1) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる 1 種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体、2) 不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体等が例示される。

【 0 0 2 3 】

前記 1) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる 1 種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体の例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体金属架橋物、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が例示される。

【 0 0 2 4 】

また、前記 2) 不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレ

フィン系重合体の例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン系重合体、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体が例示される。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いるバリア性樹脂層を形成するために使用するバリア性樹脂フィルムについて説明する。

本発明のガスバリアフィルムに用いられる樹脂は、特に限定されるものではないが、具体例として以下のものがあげられる。

【 0 0 2 6 】

ポリビニルアルコールなどのポリビニルエステルケン化物；エチレンービニルアルコール共重合体等のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリヒドロキシ安息香酸等のポリエステル系樹脂；ナイロンー6、ナイロンー6, 6ーメタキシレンジアミンーアジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド、ジエチレントリアミンーアジピン酸共重合体及びその塩等のポリアミド系樹脂；アラミド系樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリー2ーヒドロキシエチルアクリレート、ポリー2ーヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、エチレンーアクリル酸共重合体およびその塩などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のハロゲン含有樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアリレンスルフィド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、ポリアセタール樹脂等のエンジニアリングプラスチック樹脂などである。また、これらの樹脂をグラフト変性、架橋あるいは分子鎖末端を修飾して得られる、いわゆる変性樹脂も使用され得る。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いるバリア性樹脂フィルムは上述の樹脂ないしはその組成物を溶融状態からフィルム化する方法、溶液を液膜としてこれを乾燥させて製造することができる。

【 0 0 2 8 】

樹脂ないしはその組成物を溶融状態からフィルム化する方法としては、Tダイ成形、インフレーション成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形などの通常の成形法において、共押出法、溶融コーティング法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法等が例示され、限定されるものではない。これらの方法で得たフィルムに、一般的に行われる延伸加工、例えば一軸延伸、ゾーン延伸、フラット逐次延伸、フラット同時二軸延伸、チューブラー同時延伸を施すことも好適な態様である。

【 0 0 2 9 】

樹脂ないしはその組成物を溶剤に溶解し、得られた溶液を液膜としてこれを乾燥させて製造する製法によりフィルムを得るには、水などの媒体を含む樹脂ないしはその組成物を離型フィルムにコーティングして液膜とし、これを乾燥した後、に剥離する方法等を使用することができる。

【 0 0 3 0 】

上記のコーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

本発明の積層発泡シートの製造方法の例を、製造に好適な製造装置の例と共に図面に基づいて説明する。

図 1 は本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置の例を示したものであり、発泡体層にポリプロピレンを使用し、発泡層の両面に非発泡層を有する多層ポリオレフィン発泡シートをチューブ状（筒状）に製造し、これを長さ方向に連続的に切開し、その間にバリア性樹脂層形成シートを供給して重畳、圧着することにより、バリア性樹脂層を有する積層発泡体を得るものである。この方法により得られた積層発泡体は、非発泡層／発泡層／非発泡層／バリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層の 7 層構造を有する。

【0032】

図1の製造装置1は、ポリプロピレン発泡シート層を押し出す第1押出機3、非発泡層を押し出す第2押出機5、押出ダイス7、マンドレル9、カッター30、ローラー32、バリア性樹脂フィルム原反34、及び巻き取りロール11を備えている。

【0033】

第1押出機3には、発泡剤である炭酸ガスを供給するポンプ6が設けられている。ホッパーから第1押出機3のシリンダー内に投入されたポリプロピレン樹脂は、スクリーにより押出ダイス7方向に送られつつ溶融される。炭酸ガスは十分に樹脂の溶融がされた時点で溶融樹脂に供給され、さらに均一に分散されて押出ダイス7に送り込まれる。第1押出機に公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する構成は、特に押出機の改良が必要なく、好適な態様である。

【0034】

非発泡層を構成するポリオレフィン樹脂は第2押出機5により溶融されて押出ダイス7（以下、単にダイという場合もある。）に送り込まれる。押出ダイス7は、内部構造が多層シート形成に適した構造であれば、特にその種類は限定されず、Tダイ、コートハンガーダイ等のフラットダイ、ストレート型ダイ、クロスヘッドダイ等のサーキュラーダイ等が例示される。

【0035】

押出ダイス7からチューブ状で送り出された多層発泡シートは、マンドレル9により所定の直径のチューブ15に成形されることが好適である。マンドレルの使用により、幅が広く、厚みの薄い発泡シート層が容易に製造可能である。

【0036】

マンドレル9を通過した両表面に非発泡層が形成された多層ポリプロピレン発泡シート15は、カッター30にて切開され、ローラー32にて平坦な2枚のシートとされる。2枚の多層ポリプロピレン発泡シート15の間には、バリア性樹脂フィルム原反34が配設され、巻き戻されたバリア性樹脂フィルム36は、2枚の多層ポリプロピレン発泡シート15の間に送り込まれ、引取ローラー11に

て圧着されて（積層工程）積層発泡シートが形成される。バリア性樹脂フィルム 36 を、2 枚の多層ポリプロピレン発泡シート 15 と積層する前に積層面を加熱する予熱工程を設けることは、好適な態様である。

【0037】

図 2 は、図 1 に示した製造装置に使用した、本発明の実施に好適なサーキュラーダイスの断面形状を示した図である。

【0038】

この例において使用したダイは、サーキュラーダイである。ダイ 7 には、発泡層を形成する樹脂の流路 23 a、23 b と、非発泡層を形成する樹脂の流路 24、24 a、24 b、24 c、24 d が形成されている。

【0039】

ダイ 7 の樹脂流路方向の源流側端部には第 1 押出機 3 のヘッド 21 が接続され、源流側側部には第 2 押出機 5 のヘッド 22 が接続されている。ヘッド 21 から供給された発泡層を形成する溶融樹脂は、まず流路 23 a に入り、ダイ出口方向に送られる。その途中でパス P を通過して分岐され、流路 23 b に送られる。

【0040】

一方、非発泡層を形成する溶融樹脂は第 2 押出機 5 のヘッド 22 から供給され、流路 24 にて 24 a、24 b に分割され、発泡層の両面を被覆するように流路 23 b の両面に接着するように供給され、25 a において複層化される。流路 24 a、24 b に供給される溶融樹脂は、パス P に類似した分割流路（図示せず）を通して、流路 23 a の発泡層の両面を被覆するように 24 c、24 d に供給され、25 b において複層化される。

【0041】

25 a、25 b において 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、ダイ出口 26 から押し出される。この大気圧の開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

【0042】

発泡倍率を高めるために、ダイより押し出されたシートないしチューブを真空チャンバーを通過させてさらに発泡をすすめることも好適な態様である。

【0043】

【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

〔実施例〕

(発泡層構成材料)

発泡層構成材料は、2段階重合法によるポリプロピレンを使用した。以下にその重合方法を説明する。

【0044】

(1) 固体触媒の合成

攪拌機付きの200Lステンレス製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン80L、テトラブトキシチタン6.55モル、フタル酸ジイソブチル2.8モル、およびテトラエトキシシラン98.9モルを投入し均一溶液とした。次に濃度2.1モル/Lのブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液51Lを、反応容器内の温度を5℃に保ちながら5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに1時間攪拌した後室温で固液分離し、トルエン70Lで3回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が0.6kg/Lになるようにトルエンを加えた後、n-ブチルエーテル8.9モルと四塩化チタン274モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを20.8モル加え110℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃でトルエンで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6kg/Lに調整した後、フタル酸ジイソブチル3.13モル、n-ジブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、95℃でトルエン90Lで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6kg/Lに調整した後、n-ジブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6kg/Lに調整した後、n-ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った後、さらにヘキサン90Lで3回洗浄した後減圧乾燥し

て固体触媒成分 1 1 . 0 k g を得た。

【 0 0 4 5 】

固体触媒成分はチタン原子 1 . 9 重量%、マグネシウム原子 2 0 重量%、フタル酸エステル 8 . 6 重量%、エトキシ基 0 . 0 5 重量%、ブトキシ基 0 . 2 1 重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

【 0 0 4 6 】

(2) 固体触媒成分の予備活性化

内容積 3 L のステンレス製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理した n - ヘキサン 1 . 5 L、トリエチルアルミニウム 3 7 . 5 ミリモル、t - ブチル - n - プロピルジメトキシシラン 3 . 7 5 ミリモル、上記固体触媒成分 1 5 g を添加し、槽内温度を 5 ~ 1 5 ° C に保ちながらプロピレン 1 5 g を 3 0 分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

【 0 0 4 7 】

(3) プロピレン系重合体の重合

第 1 段階

SUS 製の内容積 3 0 0 L の第 1 重合槽において、重合温度 6 0 ° C、重合圧力 2 7 k g / c m 2 G を保持するように液状プロピレンを 5 7 k g / h で供給しながら、トリエチルアルミニウム 1 . 3 ミリモル / h、t - ブチル - n - プロピルジメトキシシラン 0 . 1 3 ミリモル / h および予備活性化された固体触媒成分 0 . 5 1 g / h を連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2 . 0 k g / h の重合体を得られた。この時の重合体生成量は触媒 1 g 当たり 3 9 2 0 g であり、その一部をサンプリングして分析した結果、固有粘度は 7 . 7 d L / g であった。得られた重合体は失活することなく第 2 重合槽に連続的に移送した。

【 0 0 4 8 】

第 2 段階

内容積の 1 m 3 の攪拌機付き流動床反応器 (第 2 重合槽) において、重合温度 8 0 ° C、重合圧力 1 8 k g / c m 2 G、気相部の水素濃度 8 v o l % を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第 1 重合槽より移送された触媒含

有重合体およびトリエチルアルミニウム 60 ミリモル/h、 t -ブチル- n -プロピルジメトキシシラン 6 ミリモル/h を供給しながらプロピレン重合を連続的に継続することにより 18.2 kg/h の重合体を得られた。この重合体の固有粘度は 1.9 dL/g であった。

【0049】

以上の結果から第 2 段階重合時の重合体生成量は触媒 1 g あたり 31760 g であり、第 1 重合槽と第 2 重合槽の重合重量比は 11:89 であり、第 2 段階の重合反応にて形成される部分の重合体の固有粘度は 1.2 dL/g と求められた。

【0050】

(4) 重合体のペレット化

上記 2 段階反応により得られた重合体粉末 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.1 重量部、商品名イルガノックス 1010 (チバガイギー社製) 0.05 重量部、商品名スミライザー BHT (住友化学工業社製) 0.2 重量部を加えて混合し、230℃で溶融混練し、MFR が 12 のペレットを得た。

【0051】

(非発泡層構成材料)

非発泡層構成材料としては、モンテル社製の長鎖分岐を有するポリプロピレン PF814 (融点 159.0℃ 結晶化温度 130.1℃ MI 2.2 g/10 分) を使用した。

【0052】

(バリア性樹脂層構成材料)

エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂エパール EP-F101 (クラレ社製) (MI 3.1 (210℃)、融点 183℃) を使用した。この材料を 25 cm² 範囲で測定した厚み分布 $T_{max}/T_{min}=1.0$ のフィルム状に加工して積層発泡体の作製に供した。

【0053】

〔比較例〕

発泡層構成材料、非発泡層構成材料は実施例と同じ材料を使用した。

バリア性樹脂層を構成する材料も実施例と同じであるが、フィルムは 2 5 c m² 範囲で測定した厚み分布 $T_{max}/T_{min}=1.3$ であった。

【0054】

〔押出発泡試験〕

50 mm Φ 単軸押出機 (3) と 32 mm Φ 単軸押出機 (5) に 90 mm Φ サーキュラーダイス (7) を取り付けした装置を使用した。発泡層に用いたプロピレン系重合体 100 重量部に対して 1 重量部の核剤 (バイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製 ハイドロセロール) をブレンドした原料を押出機 (3) のホッパーに投入し、溶融が進んだ位置から炭酸ガス 1 重量部を注入し、原料と炭酸ガスを十分混練溶融しダイス (7) に送り込んだ。上記の発泡層となる溶融混合物と押出機 (5) により送り込まれる非発泡層となる溶融樹脂をダイ内で積層後押出し、直後に設置されたマンドレル (9) に沿って冷却および拡大 (ブローアップ) される。後にこの円筒状発泡シートにカッターで 2 箇所のスリットを入れ、等幅の 2 条で平板状シートとし、この間にバリア性樹脂フィルムを供給し、巻き取りローラー (11) にて圧着・積層すると共に巻き取った。

【0055】

〔真空成形〕

得られた多層ポリオレフィン発泡シートを遠赤外ヒーターにて発泡体の表面温度が 130℃～160℃になるように設定し、円柱状の雌型金型を用いて真空成形を行った。

【0056】

〔外観評価〕

真空成形品の全表面積に対して、窪み、厚みむら等の外観不良が認められる面積の割合

(成形品外観不良面積/成形品全面積)

を求めた。この比の値が高いものほど外観が不良であり、値が低いほど外観が良好である。実施例、比較例の結果を表 1 に示した。

【0057】

【表 1】

	実施例	比較例
多層ポリプロピレン発泡シート厚み	1 mm	1 mm
非発泡層の厚み	70 μ m	70 μ m
非発泡層の発泡倍率	1.0 倍	1.0 倍
バリア性樹脂層厚み分布	1.0	1.3
発泡層の発泡倍率	4 倍	4 倍
外観総合評価	0.01	0.5

【図面の簡単な説明】

【図 1】

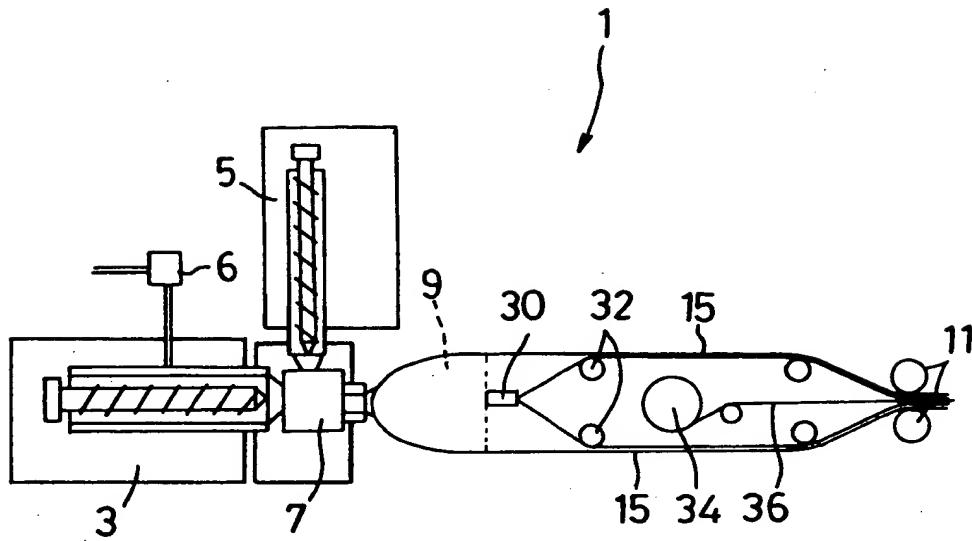
本発明の積層発泡体の製造装置の例を示した図

【図 2】

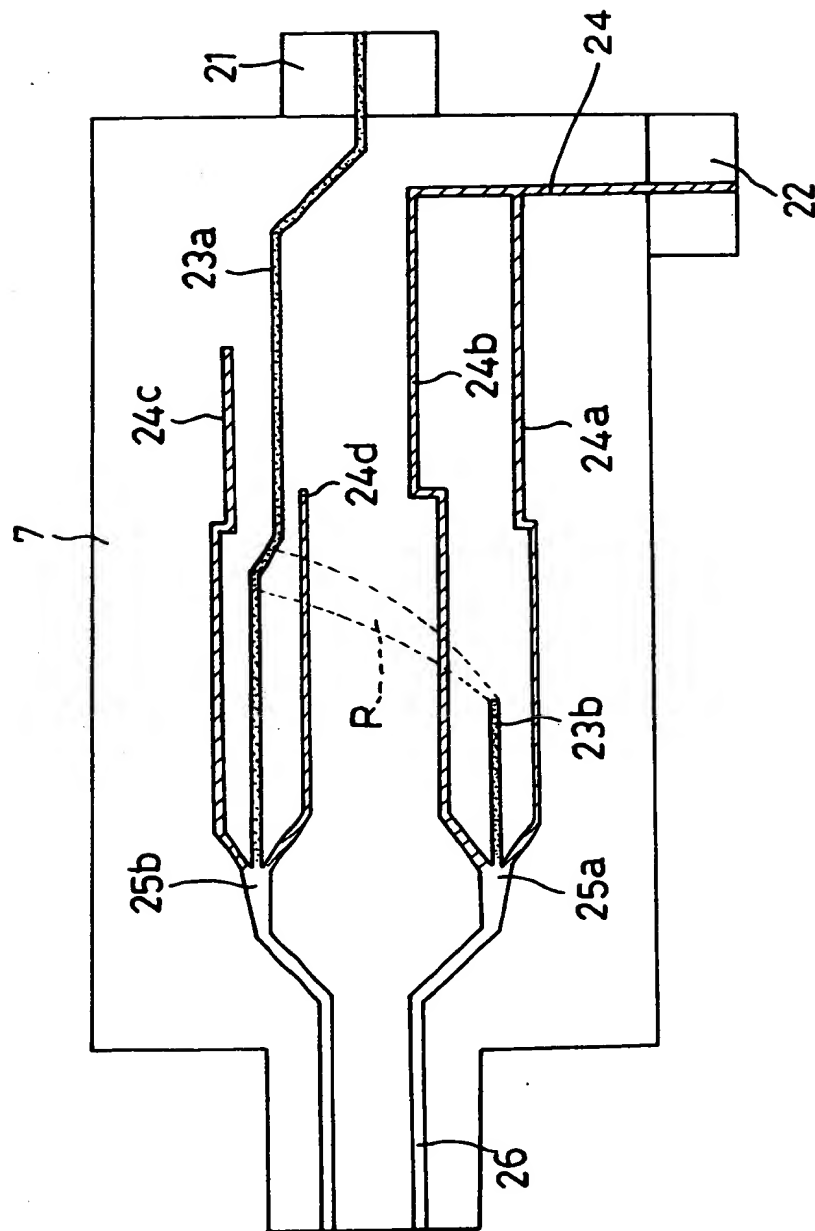
本発明の積層発泡体の製造装置において好適なサーキュラーダイスの断面形状を示した図

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】発泡体層とバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、バリア性樹脂層が極端に薄くなり、或いは破壊されることのない積層発泡体を提供すること。

【解決手段】少なくとも1層のポリオレフィン発泡シートとバリア性樹脂層とを備え、前記ポリオレフィン発泡シートと前記バリア性樹脂層とは熱融着されており、かつ前記バリア性樹脂層は、厚みが $10\sim 150\mu\text{m}$ 、厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ が少なくとも 25cm^2 の範囲において $1.0\sim 1.2$ である積層発泡体とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社